



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08J 9/30, 9/12, A61L 15/60, 15/42 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/52087 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. September 2000 (08.09.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01407 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Februar 2000 (21.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 09 214.1 3. März 1999 (03.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÄHNLE, Hans-Joachim [DE/DE]; Böhlackerstrasse 27, D-67435 Neustadt (DE). SCHRÖDER, Ulrich [DE/DE]; Kalmitstrasse 7, D-67227 Frankenthal (DE). HEIDER, Wolfgang [DE/DE]; Maconring 97, D- 67434 Neustadt (DE). SCHORNICK, Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE). ANSTOCK, Thomas [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 9, D-67256 Weisenheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESellschaft; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (54) Title: WATER-ABSORBING, CELLULAR, CROSS-LINKED POLYMERS WITH IMPROVED DISTRIBUTION EFFECT, METHOD FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USE (54) Bezeichnung: WASSERABSORBIERENDE, SCHAUMFÖRMIGE, VERNETZTE POLYMERISATE MIT VERBESSERTER VERTEILUNGSWIRKUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to water-absorbing, cellular, cross-linked polymers which are obtained by the following steps: (I) expanding a polymerizable aqueous mixture which contains (a) monoethylenically unsaturated monomers that contain acidic groups and that are optionally neutralized, (b) optionally other monoethylenically unsaturated monomers, (c) cross-linking agents, (d) initiators, (e) 0.1 to 20 wt.-% of at least one surfactant, (f) optionally at least one solubilizer and (g) optionally thickeners, foam stabilizers, polymerization controllers, fillers and/or nucleating agents. A gas that is inert vis-à-vis radicals is dissolved in the polymerizable aqueous mixture at a pressure of 2 to 400 bar to expand the mixture and the mixture is then relaxed to atmospheric pressure; (II) polymerizing the expanded mixture while forming a cellular hydrogel and optionally adjusting the water content of the cellular polymer to 1 to 60 wt.-%. The invention further relates to methods for producing water-absorbing, cellular, cross-linked polymers and to the use of said polymers in hygiene articles that are used for absorbing body fluids, in dressings for covering wounds, as sealing material, as soil conditioner, soil substitute and as packaging material.</p> (57) Zusammenfassung <p>Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate, die erhältlich sind durch (I) Schäumen einer polymerisierbaren wässrigen Mischung, die (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die gegebenenfalls neutralisiert sind, (b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere, (c) Vernetzer, (d) Initiatoren, (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids, (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und (g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbildner enthält, wobei man zum Schäumen ein gegenüber Radikalen inertes Gas unter einem Druck von 2 bis 400 bar in der polymerisierbaren wässrigen Mischung löst und sie anschliessend auf Atmosphärendruck entspannt und (II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels und gegebenenfalls Einstellen des Wassergehalts des schaumförmigen Polymerisats auf 1 bis 60 Gew.-%, Verfahren zur Herstellung der Wasser absorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisate und Verwendung dieser Polymeren in Sanitärartikeln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden, in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden, als Dichtungsmaterial, als Bodenverbesserungsmittel, als Bodenersatzstoff und als Verpackungsmaterial.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Letland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate mit verbesserter Verteilungswirkung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate mit verbesserter Verteilungswirkung, Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Sanitärartikeln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten und in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden eingesetzt werden.

Wasserabsorbierende, vernetzte Polymerisate werden als Superabsorber oder superabsorbierende Polymere bezeichnet, weil sie in der Lage sind, ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an wäßrigen Flüssigkeiten unter Ausbildung von Hydrogelen aufzunehmen. In der Praxis werden Superabsorber beispielsweise in Windeln zur Absorption von Urin eingesetzt. Die Superabsorber haben die Eigenschaft, die absorbierte Flüssigkeit auch unter mechanischer Belastung zurückzuhalten. Sie können z.B. als Granulat oder als Pulver sowie in geschäumter Form vorliegen. Man kennt zwei unterschiedliche Typen von Schäumen, (1) Mischungen, die Superabsorber in einer geschäumten Matrix enthalten, und (2) Schäume, die aus einem superabsorbierenden Material bestehen.

Ein unter die Kategorie (1) fallender Schaum wird beispielsweise aus einer Mischung hergestellt, die einerseits Komponenten für die Bildung eines Polyurethanschaums und andererseits polymerisierbare Monomere, einen Vernetzer und einen Polymerisationsinitiator zur Herstellung eines Superabsorbers enthält. Aus einer solchen Mischung wird in einer Polykondensationsreaktion aus den Polyurethankomponenten der Schaum gebildet, der den durch Polymerisation der Monomeren entstehenden Superabsorber in Form eines interpenetrierenden Netzwerkes enthält, vgl. US-A-4 725 628, US-A-4 725 629 und US-A-4 731 391.

Aus der US-A-4 985 467 ist ein Polyurethanschaum bekannt, der einen Superabsorber chemisch gebunden enthält, während in WO94/07935, WO95/32860, WO96/16099, WO96/31555 und WO98/14508 Polyurethanschäume beschrieben werden, die Partikeln von superabsorbierenden Polymeren (SAP) ohne chemische Anbindung enthalten. Außerdem sind Kombinationen von Latex-Schäumen bekannt, in die nach dem Schäumprozeß superabsorbierende, feinteilige Materialien eingearbeitet werden, vgl. EP-A-427 219 und US-A-4 990 541. In

US 5506277 wird ein geschlossenzelliger Stärke-Schaum beschrieben, der 20-40 % Superabsorber enthält.

Schäume diesen Typs besitzen den grundsätzlichen Nachteil, daß
5 der in der Schaummatrix enthaltene Superabsorber während der Absorption von wässrigen Flüssigkeiten das Porenvolumen ausfüllt und so die Porenstruktur des Schaums immer weiter blockiert. Daher weisen diese Materialien eine mit zunehmender Absorption deutlich abfallende Aufnahmegeschwindigkeit und eine immer
10 schlechter werdende Verteilungswirkung auf. Dieses Verhalten ist für den Einsatz in Hygieneartikeln sehr nachteilig.

Zu der Kategorie (2) von Schäumen gehören beispielsweise solche
Produkte, die dadurch erhalten werden, daß man einen vorgefertig-
15 ten Superabsorber in einem Extruder mit einer Polyhydroxyverbindung und einem Treibmittel bei erhöhter Temperatur mischt. Beim Auspressen der Mischung aus dem Extruder bildet sich der Schaum. Verfahren dieser Art sind beispielsweise in der US-A-4 394 930, US-A-4 415 388 und US 4410571 beschrieben.

20

Aus US-A-4 529 739 und US-A-4 649 164 sind Verfahren zur Herstellung von Schäumen bekannt, wobei man ein wasserquellbares, COOH-Gruppen tragendes Polymer mit einem Treibmittel aufschäumt, das
25 in einer Neutralisierungsreaktion mit den COOH-Gruppen des Polymeren das Treibgas freisetzt.

Aus der WO-A-88/09801 ist bekannt, daß man hydrophile Polymere, z.B. Polynatriumacrylat in Gegenwart von Vernetzern wie Poly-
epoxiden und Treibmitteln durch Erwärmen zu einem schaumförmigen
30 Superabsorber verarbeiten kann.

Gemäß den Angaben in der WO-A-94/22502 werden superabsorbierende Schäume auf Basis von vernetzten, teilweise neutralisierten Polycarboxylaten dadurch hergestellt, daß man eine Monomermischung
35 mit einem in Wasser unlöslichen Treibmittel schäumt, das einen Siedepunkt unterhalb von 50°C hat, und den Schaum praktisch gleichzeitig mit dem Schäumen auspolymerisiert. Nachteilig bei diesem Verfahren ist zum einen der Einsatz großer Treibmittelmengen insbesondere der Einsatz von FCKW und zum anderen die auf-
40 wendige Kontrolle der Prozeßführung.

Aus der EP-A-0421264 ist die Herstellung schaumartiger Superabsorber bekannt, wobei man eine wäßrige Monomermischung, die eine Ölphase emulgiert enthält, polymerisiert. Das Öl wirkt hier-
45 bei als Platzhalter für die späteren Poren des Schaums und wird

nach beendeter Polymerisation beim Trocknen des schaumförmigen Materials durch Verdampfen entfernt.

Zur Herstellung schaumförmiger Superabsorber ist außerdem eine
5 Arbeitsweise bekannt, bei der man Carbonate, Hydrogencarbonate
oder Kohlendioxid als Treibmittel zu einer Mischung aus Carboxyl-
gruppen tragenden Monomeren, Vernetzungsmittel und Polymerisati-
onsinitiator zusetzt, wobei zeitgleich mit der Zugabe des Treib-
mittels oder kurz darauf die Polymerisation der Monomeren gestar-
10 tet wird. Der Superabsorber erhält durch das bei der Neutralisa-
tionsreaktion gebildete Kohlendioxid eine Schaumstruktur, vgl.
DE-A 3831261, US-A 5118719, EP-A-538983, US-A-4 808 637 und
US-A-5750585. Nach dem aus WO-A-95/02002 und EP-A-644207 bekann-
ten Verfahren wird ein geschäumter und gemahlener Superabsorber
15 im Anschluß an die Herstellung mit einer oder mehreren zur nacht-
räglichen Oberflächenvernetzung reaktionsfähigen Verbindungen
versetzt und auf eine Temperatur von 100 bis 300°C erhitzt.

Die Vorgehensweise, den Schäumungsprozeß und die Polymerisation
20 weitgehend synchron ablaufen zu lassen, bedingt eine Reihe von
Nachteilen. So werden häufig Schäume mit inhomogenen Schaumstruk-
turen erhalten, die z.T. erhebliche Anteile an geschlossen-
zelligen Strukturen enthalten. Fernerhin ist eine starke Tendenz
zur Hautbildung zu beobachten und die erhaltenen Materialien sind
25 hart und spröde. Diese Probleme haben zur Konsequenz, daß diese
Schäume nicht als ganze Schaumkörper sondern nur in gemahlener
Form Anwendung finden, wie in den vorstehend genannten Veröffent-
lichungen ausgeführt ist. Durch den Mahlprozeß wird die geschil-
derte Inhomogenität beseitigt. Außerdem werden dabei die
30 geschlossenzelligen Strukturen bzw. die Hautschichten des ge-
schäumten Materials aufgebrochen.

In der JP-A-08073507 werden weiche und flexible Superabsorber-
filme geschrieben, die dadurch hergestellt werden, daß eine wäßrige
35 Acrylatlösung, die zum Teil durch ein Alkanolamin neutralisiert
ist, in Gegenwart eines Vernetzungsmittels polymerisiert wird.
Die erhaltenen Filme werden zwar als weich und flexibel beschrie-
ben, aber ihre anwendungstechnischen Eigenschaften sind völlig
unzureichend. So ist ihre Wasseraufnahmegeschwindigkeit für die
40 Anwendung in Hygieneartikeln viel zu gering, außerdem zeigen sie
keinerlei Verteilungswirkung und weisen eine die Handhabung stark
einschränkende, ausgeprägte Klebrigkeit auf.

Aus der DE-A-19607551 sind wasserabsorbierende, schaumförmige,
45 vernetzte Polymerisate bekannt, die erhältlich sind durch

- (I) Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die
- (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind,
 - (b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere,
 - (c) Vernetzer,
 - (d) Initiatoren,
 - (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids,
 - (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und
 - (g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbildner enthält, wobei das Schäumen durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases erfolgt, und
- (II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels und gegebenenfalls Einstellen des Wassergehalts des Polymerisats auf 1 bis 60 Gew.-%.

Ein wesentliches Problem bei der Herstellung von superabsorbierenden Schäumen aus Monomermischungen stellt die Temperaturkontrolle dar. Wie in WO-A-94/22502 und in US-A-5750585 ausführlich erläutert, kommt der Temperaturkontrolle während des Aufschäumungs- und Polymerisationsprozesses eine entscheidende Bedeutung zu. Nur bei strikter Kontrolle des Temperaturverlaufs ist die Erzielung der gewünschten offenzelligen Schaumstrukturen gewährleistet. Auch im Falle des Verfahrens der DE-A-19607551 ist die Temperaturkontrolle während des Aufschlagsvorgangs von wesentlicher Bedeutung, weil sie die Struktur des erzeugten Monomerschaums und damit des Polymerschaums entscheidend mitbeeinflusst.

Eine strikte Temperaturkontrolle ist im technischen Maßstab immer dann problematisch und sehr aufwendig zu realisieren, wenn gut isolierende Produkte wie Schäume vorliegen und wenn bei dem Prozeß gleichzeitig große Wärmemengen freigesetzt werden. Große Wärmemengen werden einerseits durch die enormen Polymerisationswärmen der eingesetzten Monomeren geliefert andererseits durch den

hohen Energieeintrag, der im Falle des Verfahrens der DE-A-19607551 bei der Schlagschaumherstellung auftritt.

Ein grundsätzliches Problem für die Anwendung von Superabsorbern
5 in der Hygieneindustrie ist deren mangelnde Fähigkeit zur Verteilung von Flüssigkeiten. Dieser Mangel ist insbesondere bei pulverförmigen Superabsorbern zu beobachten, aber auch die vorstehend aufgelisteten Schäume erreichen nicht das gewünschte Eigenschaftsniveau. Diesem Problem wird gerade in jüngster Zeit
10 verstärkt Aufmerksamkeit gewidmet, weil aufgrund des Trends zu immer dünneren Hygieneartikeln der Anteil des Cellulosefluffs, das bisher die Verteilung übernommen hat, immer weiter erniedrigt wird. Es besteht somit der Wunsch nach superabsorbierenden Materialien, die nicht nur eine gute Speicherwirkung und eine rasche
15 Aufnahmecharakteristik, sondern vor allem eine ausgeprägte Verteilungswirkung aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es einen superabsorbierenden Schaum zur Verfügung zu stellen, der gegenüber den bekannten,
20 vergleichbaren Schäumen eine deutlich verbesserte Verteilungswirkung aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten, die erhältlich sind
25 durch

(I) Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die

- 30 (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die gegebenenfalls neutralisiert sind,
- (b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere,
- (c) Vernetzer,
- (d) Initiatoren,
- 35 (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids,
- (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und
- (g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbildner

40 enthält, wobei man zum Schäumen ein gegenüber Radikalen inertes Gas unter einem Druck von 2 bis 400 bar in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung löst und sie anschließend auf Atmosphärendruck entspannt und

(II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels und gegebenenfalls Einstellen des Wassergehalts des schaumförmigen Polymerisats auf 1 bis 60 Gew.-%.

5

Bevorzugt sind solche wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisate, die erhältlich sind durch Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Monomeren (a) mit tertiären Alkanolaminen und/oder durch Neutralisation der freien

10

Säuregruppen des schaumförmigen Hydrogels nach dem Polymerisieren mit mindestens einem Alkanolamin, wobei der Neutralisationsgrad jeweils mindestens 20 Mol.-% und vorzugsweise mindestens 40 Mol.-% beträgt.

15

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten, wobei man eine polymerisierbare Mischung aus

20

(a) Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls neutralisiert sind,

(b) gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

(c) Vernetzer,

(d) Initiatoren,

25

(e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens einem Tensid,

(f) gegebenenfalls mindestens einem Lösevermittler und

(g) gegebenenfalls Verdickern, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsreglern, Füllstoffen und/oder Zellkeimbildnern

30

in einer ersten Verfahrensstufe ein gegenüber Radikalen inertes Gas unter einem Druck von 2 bis 400 bar in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung löst, sie anschließend unter Schaumbildung auf Atmosphärendruck entspannt und den so enthaltenen Schaum in einer zweiten Verfahrensstufe unter Bildung eines schaumförmigen Hydro-

35

gels polymerisiert und gegebenenfalls den Wassergehalt des schaumförmigen Hydrogels auf 1 bis 60 Gew.-% einstellt.

Durch diese Vorgehensweise gelingt es, superabsorbierende Schäume in reproduzierbarer Weise herzustellen, die im Vergleich zu her-

40

kömmlichen Schäumen aus SAP neben einer verbesserten Verteilungswirkung auch noch eine schnellere Aufnahmecharakteristik aufweisen und die in reproduzierbarer Weise homogene, offenzellige Strukturen ohne Tendenz zur Hautbildung besitzen. Fernerhin ent-

45

fällt das Problem der Temperaturkontrolle während der Herstellung weitgehend. Die Monomerschaumerzeugung verläuft nahezu ohne Wärmetönung, so daß die Temperaturkontrolle einfach durch die anfänglich eingestellte Temperatur gewährleistet ist. Die stark

exotherme Polymerisation kann adiabatisch geführt werden, ohne daß dadurch wesentliche Einbußen in den Produkteigenschaften in Kauf genommen werden müßten. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Reaktionsmischungen sehr hohe Fest-
5 stoffgehalte aufweisen können (bis zu 90%), wodurch der Trocknungsaufwand erheblich reduziert werden kann.

Eine eventuell auftretende Klebrigkeit der geschäumten Materialien kann durch eine zusätzliche Puderung mit feinteiligen, hydrophilen Pulvern gelöst werden.
10

Erfindungsgemäß wird eine polymerisierbare wäßrige Mischung zu einem Schaum verarbeitet, der verarbeitungsstabil ist und beliebig geformt werden kann. Die polymerisierbare wäßrige Mischung
15 enthält als Komponenten (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die gegebenenfalls neutralisiert sind. Solche Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₂₅-Carbonsäuren oder Anhydride, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-
20 Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen außerdem monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und
30 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander bei der Herstellung der superabsorbierenden Schäume eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzte Monomere der Gruppe (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen
35 dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

Die Monomeren sind gegebenenfalls neutralisiert. Zur Neutralisation verwendet man beispielsweise Alkalimetallbasen oder Ammoniak
40 bzw. Amine. Zur Neutralisation setzt man vorzugsweise Natronlauge oder Kalilauge ein. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten, Hydrogen-
45 carbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Die Säuregruppen der

Monomeren werden beispielsweise zu 15 bis 90 Mol-% mit mindestens einer der oben angegebenen Basen neutralisiert.

Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens
5 neutralisiert man die Monomeren (a) zu mindestens 20 Mol-% mit tertiären Alkanolaminen. Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei der man mindestens 40 Mol-% der Säuregruppen enthaltenden Monomeren (a) mit tertiären Alkanolaminen neutralisiert. Hierbei kann man die Monomeren (a) gegebenenfalls
10 zusätzlich mit den oben beschriebenen Basen, insbesondere NaOH oder Ammoniak, bis zu beispielsweise 100 % neutralisieren. Der Neutralisationsgrad der Säuregruppen enthaltenden Monomeren (a) mit tertiären Alkanolaminen beträgt bei dieser Verfahrensvariante 20 bis 95, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-%. Bevorzugt verwendete
15 tertiäre Amine sind Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylaminodiglykol, Dimethylethanolamin und N,N,N',N'-Tetra-(hydroxyethyl)ethylendiamin.

Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann gegebenenfalls
20 Monomere der Gruppe (b) enthalten. Hierunter sollen andere monoethylenisch ungesättigte Monomere verstanden werden, die mit den Monomeren (a) und (c) copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid und N-
25 Vinylformamid, Acrylnitril und Methacrylnitril, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid, Diethyldiallylammoniumchlorid, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin,
30 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkylaminoalkylacrylate und Dialkylaminoalkylmethacrylate, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat,
35 Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Ester werden vorzugsweise in quaternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Weitere geeignete Verbindungen der Gruppe (b) sind beispielsweise Vinylester von gesättigten C₁- bis C₄-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat,
40 Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z.B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, z.B. Ester aus einwertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z.B. Maleinsäure-
45 monomethylester. Andere geeignete Monomere der Gruppe (b) sind

Styrol, alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert. Butylstyrol.

Die Monomeren der Gruppe (b) können auch in Mischung untereinander-
5 der bei der Copolymerisation mit den Monomeren (a) und (c) eingesetzt werden, z.B. Mischungen aus Vinylacetat und Ethylacrylat in beliebigem Verhältnis.

Die Monomeren der Gruppe (c) haben mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Beispiele für solche Monomere, die bei Polymerisationsreaktionen üblicherweise als Vernetzer eingesetzt werden, sind N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z.B. N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an ein Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylharnstoff.

Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen der Monomeren (a) zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen.

Als Vernetzer kommen außerdem solche Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei funktionelle Gruppen tragen, die mit Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen der eingesetzten Monomeren der Gruppe (a) reagieren können. Die geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d.h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amide- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanoltris[3-(1-aziridinyl)propionat], 1,6-Hexamethylen-diethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und α -Methylfluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

Weitere geeignete Vernetzer sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind Magnesium-, Calcium-, Barium- und Aluminiumionen. Diese Vernetzer werden beispielsweise als Hydroxyde, Carbonate oder Hydrogencarbonate der wäßrigen polymerisierbaren Lösung zugesetzt. Ein besonders bevorzugter Vernetzer dieser Art ist Natriumaluminat.

Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die ebenfalls in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden, beispielsweise Polyamine oder deren quaternierte Salze. Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentaamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyvinylamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4000000.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zwei unterschiedliche Vernetzer eingesetzt, von denen der eine wasserlöslich und der andere wasserunlöslich ist. Der hydrophile Vernetzer, der in der wäßrigen Phase der Reaktionsmischung löslich ist, bewirkt in konventioneller Weise eine relativ gleichmäßige Vernetzung des entstehenden Polymeren, wie es bei der Herstellung eines Superabsorbers üblich ist. Der hydrophobe Vernetzer, der in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung unlöslich bzw. darin nur begrenzt löslich ist, reichert sich in der Tensidgrenzschicht zwischen der Gasphase und der polymerisierbaren wäßrigen Phase an. Dadurch wird bei der nachfolgenden Polymerisation die Oberfläche des Schaums stärker vernetzt als der innere Teil des Superabsorberhydrogels. Man erhält dadurch einen Kern-Schale-Aufbau des Schaums unmittelbar bei der Herstellung des Superabsorberschaums. Eine solche starke oberflächliche Vernetzung eines Superabsorberschaums ist bei den bekannten Herstellungsverfahren des Standes der Technik nur dadurch möglich, daß man einen bereits gebildeten schaumförmigen Superabsorber nachträglich oberflächlich vernetzt. Für diese Nachvernetzung ist bei konventioneller Arbeitsweise ein eigener Prozeßschritt notwendig, der bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung entfallen kann.

Produkte mit einem Kern-Schale-Aufbau zeigen gegenüber homogen vernetzten Proben hinsichtlich der Aufnahmegeschwindigkeit, Verteilungswirkung und Gelstabilität deutlich verbesserte Eigenschaften. Mit Ausnahme polyvalenter Metallionen sind alle oben beschriebenen wasserunlöslichen Vernetzer, die den unterschiedlichen Gruppen zugeordnet werden können, geeignet, um Schäume mit einem Kern-Schale-Aufbau herzustellen, d.h. Schäume, bei denen die gesamte Oberfläche stärker vernetzt ist als die darunter liegende Schicht, die oben als Kernschicht bezeichnet wurde. Besonders bevorzugte hydrophobe Vernetzer sind Diacrylate oder Dimethacrylate oder Divinylether von Alkandiolen mit 2 bis 25 C-Atomen (verzweigt, linear, mit beliebiger Anordnung der OH-Gruppen) wie z.B. 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 1,9-Nonandiol oder 1,2-Dodecandiol, Di-, Tri- oder Polypropylenglycoldiacrylate oder -dimethacrylate, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Divinylbenzol, Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat, Allylglycidylether und Bisglycidylether der oben aufgeführten Alkandiole.

Geeignete hydrophile Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate oder -dimethacrylate mit einem Molekulargewicht M_N von 200 bis 4000, Divinylharnstoff, Triallylamin, Diacrylate oder Dimethacrylate von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder

Polyols oder das Triacrylat eines Additionsprodukts von 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin und Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols.

5

Die Monomeren der Gruppe (a) sind in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung beispielsweise in Mengen von 10 bis 90 und vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-% enthalten. Die Monomeren der Gruppe (b) werden nur gegebenenfalls zur Modifizierung der Superabsorberschäume eingesetzt und können in Mengen bis zu 50, vorzugsweise in Mengen bis zu 20 Gew.-% in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung enthalten sein. Die Vernetzer (c) sind in der Reaktionsmischung beispielsweise von 0,001 bis 12 und vorzugsweise von 0,01 und 8 Gew.-% vorhanden.

15

Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wäßrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden.

25

Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxydisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxydisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumylhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohehexanoat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)-peroxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Dimyristil-peroxydicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-tri-methylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodekanoat. Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösli-

- che Azostarter, z.B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure).
- 5 Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

- Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht.
- 10 Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfit, -thio-sulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie
- 15 Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxy-lat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise $3 \cdot 10^{-6}$ bis 1 Mol-% der reduzierenden
- 20 Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

- Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator so-
- 25 genannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanthon-Derivate, Cumarin-Derivate,
- 30 Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaaryl-bisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat,
- 35 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren
- 40 werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

- Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen enthalten als Kompo-
- 45 nente (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids. Die Tenside sind für die Herstellung und die Stabilisierung des Schaums von entscheidender Bedeutung. Man kann anionische, kationische oder

nichtionische Tenside oder Tensidmischungen verwenden, die miteinander verträglich sind. Man kann niedermolekulare oder auch polymere Tenside einsetzen, wobei sich Kombinationen unterschiedlicher oder auch gleichartiger Typen von Tensiden als vorteilhaft herausgestellt haben. Nichtionische Tenside sind beispielsweise Additionsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Alkohole, Amine, Phenole, Naphthole oder Carbonsäuren. Vorteilhaft setzt man als Tenside Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an mindestens 10 C-Atome enthaltende Alkohole ein, wobei die Additionsprodukte pro Mol Alkohol 3 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid angelagert enthalten. Die Additionsprodukte enthalten die Alkylenoxid-Einheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung. Beispiele für nichtionische Tenside sind die Additionsprodukte von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol, Umsetzungsprodukte von 9 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfettalkohol und Additionsprodukte von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol. Weitere handelsübliche nichtionische Tenside bestehen aus Umsetzungsprodukten von Oxoalkoholen oder Ziegler-Alkoholen mit 5 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol, insbesondere mit 7 Mol Ethylenoxid. Weitere handelsübliche nichtionische Tenside werden durch Ethoxylierung von Rizinusöl erhalten. Pro Mol Rizinusöl werden beispielsweise 12 bis 80 Mol Ethylenoxid angelagert. Weitere handelsübliche Produkte sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von 18 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfettalkohol, die Additionsprodukte von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols, oder die Umsetzungsprodukte von 7 bis 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols. Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Phenolalkoxylate wie beispielsweise p-tert.-Butylphenol, das mit 9 Mol Ethylenoxid umgesetzt ist, oder Methylether von Umsetzungsprodukten aus 1 Mol eines C₁₂- bis C₁₈-Alkohols und 7,5 Mol Ethylenoxid.

Die oben beschriebenen nichtionischen Tenside können beispielsweise durch Veresterung mit Schwefelsäure in die entsprechenden Schwefelsäurehalbesten überführt werden. Die Schwefelsäurehalbesten werden in Form der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze als anionische Tenside eingesetzt. Als anionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Schwefelsäurehalbesten von Additionsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Alkylbenzolsulfonsäure oder von Alkylphenolethersulfaten. Produkte der genannten Art sind im Handel erhältlich. Beispielsweise sind das Natriumsalz eines Schwefelsäurehalbesten eines mit 106 Mol Ethylenoxid umgesetzten C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols, das Triethanolaminsalz von Dodecylbenzolsulfonsäure, das Natriumsalz von Alkylphenolethersulfaten und das Natriumsalz des Schwefelsäure-

halbesters eines Umsetzungsprodukts von 106 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfettalkohol handelsübliche anionische Tenside. Weitere geeignete anionische Tenside sind Schwefelsäurehalbester von C₁₃/C₁₅-Oxoalkoholen, Paraffinsulfonsäuren wie C₁₅-Alkylsulfonat, 5 alkylsubstituierte Benzolsulfonsäuren und alkylsubstituierte Naphthalinsulfonsäuren wie Dodecylbenzolsulfonsäure und Di-n-butyl-naphthalinsulfonsäure sowie Fettalkoholphosphate wie C₁₅/C₁₈-Fettalkoholphosphat. Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann Kombinationen aus einem nichtionischen Tensid und einem an- 10 ionischen Tensid oder Kombinationen aus nichtionischen Tensiden oder Kombinationen aus anionischen Tensiden enthalten. Auch kationische Tenside sind geeignet. Beispiele hierfür sind die mit Dimethylsulfat quaternierten Umsetzungsprodukte von 6,5 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Oleylamin, Distearyltrimethylammoniumchlorid, 15 Lauryltrimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid und mit Dimethylsulfat quaternierter Stearinsäuretriethanolaminester, der bevorzugt als kationisches Tensid eingesetzt wird.

Der Tensidgehalt der polymerisierbaren wäßrigen Mischung beträgt 20 vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. In den meisten Fällen weisen die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen einen Tensidgehalt von 1,5 bis 8 Gew.-% auf.

Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen können als Komponente 25 (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler enthalten. Hierunter sollen mit Wasser mischbare organische Lösemittel verstanden werden, z.B. Alkohole, Glykole, Polyethylenglykole bzw. davon abgeleitete Monoether, wobei die Monoether keine Doppelbindungen im Molekül enthalten. Geeignete Ether sind Methyl- 30 glykol, Butylglykol, Butyldiglykol, Methylglykol, Butyltriglykol, 3-Ethoxy-1-propanol und Glycerinmonomethylether.

Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen enthalten 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Lösevermittlers. Falls Lösevermittler 35 eingesetzt werden, beträgt ihr Gehalt in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%.

Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe 40 und Zellkeimbildner enthalten. Verdicker werden beispielsweise zur Optimierung der Schaumstruktur und zur Verbesserung der Schaumstabilität eingesetzt. Man erreicht damit, daß der Schaum während der Polymerisation nur geringfügig schrumpft. Als Verdickungsmittel kommen alle hierfür bekannten natürlichen und synthe- 45 tischen Polymeren in Betracht, die die Viskosität eines wäßrigen Systems stark erhöhen. Hierbei kann es sich um wasserquellbare oder wasserlösliche synthetische und natürliche Polymere handeln.

Als Verdicker sind auch pulverförmige Superabsorber geeignet. Eine ausführliche Übersicht über Verdicker findet man beispielsweise in den Veröffentlichungen von R.Y. Lochhead und W.R. Fron, *Cosmetics & Toiletries*, 108, 95-135 (Mai 1993) und M.T. Clarke, 5 "Rheological Additives" in D. Laba (ed.) "Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries", *Cosmetic Science and Technology Series*, Vol. 13, Marcel Dekker Inc., New York 1993.

Als Verdicker in Betracht kommende wasserquellbare oder wasser- 10 lösliche synthetische Polymere sind beispielsweise hochmolekulare Polymerisate der oben unter (a) beschriebenen Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren. Solche Verdicker sind beispielsweise hochmolekulare Homopolymerisate von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder geringfügig vernetzte 15 Copolymerisate aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und einer Verbindung, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthält, z.B. Butandiol diacrylat. Außerdem eignen sich hochmolekulare Polymerisate von Acrylamid und Methacrylamid oder Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamid mit Molmassen von 20 mehr als 1 Million. Solche Copolymerisate sind als Verdickungsmittel bekannt. Auch hochmolekulare Polyethylenglykole oder Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol sowie hochmolekulare Polysaccharide wie Stärke, Guarkernmehl, Johannisbrotkernmehl oder Derivate von Naturstoffen wie Carboxymethyl- 25 cellulose Hydroxyethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Cellulose Mischether sind bekannte Verdicker. Eine weitere Gruppe von Verdickern sind wasserunlösliche Produkte, wie feinteiliges Siliciumdioxid, pyrogene Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren in hydrophilen oder hydrophoben Modifikationen, 30 Zeolithe, Titandioxid, Cellulosepulver, oder andere von Superabsorbentern verschiedene feinteilige Pulver von vernetzten Polymerisaten. Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen können die Verdicker in Mengen bis zu 30 Gew.-% enthalten. Falls solche Verdickungsmittel überhaupt eingesetzt werden, sind sie in Mengen 35 von 0,1, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung enthalten.

Um die Schaumstruktur zu optimieren, kann man gegebenenfalls Kohlenwasserstoffe mit mindestens 5 C-Atomen im Molekül zu der 40 wäßrigen Reaktionsmischung zusetzen. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Pentan, Cyclopentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Isooctan, Decan und Dodecan. Die in Betracht kommenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein und haben eine Siedetemperatur, die 45 oberhalb der Temperatur der wäßrigen Mischung während des Schäumens liegt. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe erhöhen die Standzeit der noch nicht polymerisierten geschäumten wäßrigen Re-

aktionsmischung. Dadurch wird das Handling der noch nicht polymerisierten Schäume erleichtert und die Prozeßsicherheit erhöht. Die Kohlenwasserstoffe werden in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbare wäßrige Mischung eingesetzt. Im Fall ihres Einsatzes betragen die bevorzugt in der wäßrigen Mischung vorliegenden Mengen 0,1 bis 5 Gew.-%.

Um die Eigenschaften der Superabsorber zu variieren, beispielsweise die Aufnahmegeschwindigkeit und die Aufnahmekapazität von Wasser, kann es von Vorteil sein, der wäßrigen Reaktionsmischung einen Polymerisationsregler oder eine Mischung mehrerer Polymerisationsregler zuzusetzen. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Ameisensäure, Thioverbindungen wie 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure oder Amine wie Triethylamin, Morpholin oder Piperidin. Die Mengen an Polymerisationsregler können bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, betragen. Falls Polymerisationsregler eingesetzt werden, verwendet man vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren.

Die unter (g) angegebenen fakultativ zu verwendenden Bestandteile können einzeln oder in Mischung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate eingesetzt werden. Man kann jedoch auch in Abwesenheit von Verdickern, Schaumstabilisatoren, Füllstoffen, Zellkeimbildner und Polymerisationsreglern arbeiten.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten wird in einer ersten Verfahrensstufe die oben beschriebene polymerisierbare wäßrige Mischung geschäumt. Zu diesem Zweck wird die wässrige Monomermischung unter einem Druck von 2 bis 400 bar, vorzugsweise 5 bis 40 bar mit einem gegenüber Radikalen inertem Gas beaufschlagt, wobei sich beispielsweise mindestens 1,0 g des inertes Gases pro kg der polymerisierbaren Mischung lösen. Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der man unter den genannten Druckbedingungen eine mit inertem Gasen gesättigte, polymerisierbare Mischung herstellt. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete inerte Gase sind beispielsweise Kohlendioxid, Stickstoff und Distickstoffmonoxid. Man kann z.B. auch Mischungen aus Kohlendioxid und Stickstoff in jedem beliebigen Verhältnis verwenden. Bevorzugt eingesetztes Gas ist Kohlendioxid. Bei Verwendung von Kohlendioxid als gegenüber Radikalen inertem Gas benötigt man beispielsweise zum Aufschäumen von 1 kg der wäßrigen polymerisierbaren Monomermischung mindestens 2,0 g Kohlendioxid bevorzugt 8 - 30 g. Das Lösen der inertes Gase in den wäßrigen, polymerisierbaren Mischungen, vorzugsweise die Herstellung gesättigter wäßriger, polymerisierbarer Mischungen kann im Batch-Betrieb oder

auch kontinuierlich erfolgen. Anschließend wird die gasgesättigte Monomerphase auf Normaldruck entspannt. Dabei bildet sich ein feinteiliger, geschlossenzelliger Monomerschaum, der längere Zeit stabil ist. Typische Standzeiten variieren zwischen 10 min und 5 mehreren Stunden.

Die Entspannung kann in einem oder auch in mehreren Drucksprüngen erfolgen. Im einfachsten Falle strömt die unter Druck stehende Reaktionsmischung durch eine Düse aus. Zur Optimierung der Monomerschaumstruktur, kann es vorteilhaft sein, spezielle Techniken anzuwenden. So kann eine Mischdüse Verwendung finden, die in den austretenden Strom der Reaktionsmischung einen zusätzlichen Gasstrom einmischt, wobei das hier zugemischte Gas identisch oder unterschiedlich sein kann zu dem zur Sättigung verwendeten. Durch das Zumischen des Gases während der Entspannung werden Keime für die Freisetzung des gelösten Gases geschaffen, wodurch die Struktur des Monomerschaums gezielt beeinflusst werden kann. Eine andere Möglichkeit, Keime bei der Entspannung zu erzeugen besteht darin, die Reaktionsmischung unmittelbar vor der Entspannung durch eine Einheit laufen zulassen, die einen kavitierenden Rührer enthält. Fernerhin kann es vorteilhaft sein, den austretenden Flüssigkeitsstrom gegen einen Prallkörper zu lenken, wobei die Schaumbildung beim Auftreffen auf den Prallkörper erfolgt. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß der Schaum eine homogene Porengrößenverteilung erhält. Wird statt dessen der Flüssigkeitsstrahl direkt in den Schaum eingeführt, so werden durch den Sog des Flüssigkeitsstrahls zusätzliche Gasblasen in den Schaum eingetragen, wodurch sich die Blasengrößenverteilung in der Regel verbreitert.

30 Zweckmäßigerweise geht man so vor, daß zunächst alle wasserlöslichen Komponenten in Wasser gelöst werden und daß man erst danach die wasserunlöslichen Stoffe zusetzt. Je nach eingesetztem Initiator kann es auch von Vorteil sein, den Initiator erst am Ende des Sättigungsprozesses zuzusetzen. Die Konsistenz der Schäume kann in einem weiteren Bereich variiert werden. So ist es möglich, leichte fließfähige Schäume oder aber steife, schnittfeste noch nicht polymerisierte Schäume herzustellen. Ebenso kann man die mittlere Größe der Gasblasen, ihre Größenverteilung und ihre Anordnung in der Flüssigkeitsmatrix durch die Auswahl der Tenside, der Lösevermittler, Verdicker und Schaumstabilisatoren, Zellkeimbildner, der Temperatur, des Sättigungsdrucks und der oben geschilderten Keimbildungsmaßnahmen in einem weiten Bereich variieren, so daß man in einfacher Weise Dichte oder Wandstärke des Matrixmaterials einstellen kann. Die Temperaturen der polyme-

risierbaren wäßrigen Mischung liegen während des Schäumvorgangs in dem Bereich von -20 bis 100, vorzugsweise -5 bis +40°C.

Durch geeignete Wahl des eingesetzten Gases und des Sättigungs-
5 drucks kann man in einfacher Weise gezielt bestimmte Schaum-
dichten einstellen. Da die erhaltenen Monomerschäume über längere
Zeiträume, z.B. bis zu 6 Stunden stabil und einfach zu handhaben
sind, können sie für die nachfolgende Polymerisation in eine ge-
eignete Form gebracht werden, um die für eine bestimmte Anwendung
10 gewünschten Formkörper herzustellen. Der bei der Formgebung der
geschäumten polymerisierbaren wäßrigen Mischung möglicherweise
anfallende Abfallschaum kann ohne weiteres in den Prozeß zurück-
geführt werden. Das geschäumte polymerisierbare Material kann
beispielsweise in der gewünschten Stärke auf ein temporäres
15 Trägermaterial, das vorteilhafterweise mit einer Antihaf-
beschichtung ausgestattet ist, aufgetragen werden. Man kann
beispielsweise den Schaum auf eine Unterlage aufrakeln. Eine an-
dere Möglichkeit besteht darin, die polymerisierbare schaum-
förmige wäßrige Mischung in Formen einzufüllen, die ebenfalls an-
20 tihaftbeschichtet sind und den Schaum darin auszupolymerisieren.

Da die geschäumte polymerisierbare wäßrige Mischung eine lange
Standzeit aufweist, eignet sich diese Mischung auch für die Her-
stellung von Verbundmaterialien. So kann beispielsweise der nach
25 der Schaumerzeugung hergestellte polymerisierbare Schaum auf ein
permanentes Trägermaterial aufgebracht werden, z.B. Folien aus
Polymeren (z.B. Folien aus Polyethylen, Polypropylen oder Poly-
amid) oder Metallen, Vliesen, Fluff, Tissues, Gewebe, natürliche
oder synthetische Fasern, oder auf andere Schäume. Bei der Her-
30 stellung von Verbundmaterialien kann es unter Umständen auch vor-
teilhaft sein, den polymerisierbaren Schaum in Gestalt von be-
stimmten Strukturen oder in unterschiedlicher Schichtdicke auf
ein Trägermaterial aufzubringen. Es ist jedoch auch möglich, den
polymerisierbaren Schaum auf Fluff-Schichten aufzutragen und sie
35 so zu imprägnieren, daß der Fluff nach der Polymerisation inte-
graler Bestandteil des Schaums ist. Die in der ersten Verfahrens-
stufe erhältliche geschäumte polymerisierbare wäßrige Mischung
kann auch zu großen Blöcken geformt und polymerisiert werden. Die
Blöcke können nach der Polymerisation zu kleineren Formkörpern
40 geschnitten oder gesägt werden. Man kann auch sandwichartige
Strukturen herstellen, indem man eine geschäumte polymerisierbare
wäßrige Mischung auf eine Unterlage aufträgt, die schaumförmige
Schicht mit einer Folie, Vliesen, Tissues, Geweben, Fasern oder
anderen Schäumen gegebenenfalls aus einem anderen Material als
45 die zunächst verwendete Unterlage abdeckt und wiederum Schaum
aufträgt und gegebenenfalls mit einer weiteren Folie, Vliesen,
Tissues, Geweben, Fasern oder anderen Schäumen abdeckt. Der Ver-

bund wird dann in der zweiten Verfahrensstufe der Polymerisation unterworfen. Man kann jedoch auch sandwichartige Strukturen mit weiteren Schaumschichten herstellen.

5 In der zweiten Stufe des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen superabsorbierenden Schäume erfolgt die Polymerisation der geschäumten polymerisierbaren wäßrigen Mischung. Die Polymerisation kann je nach verwendetem Initiator durch Temperaturerhöhung, durch Lichteinwirkung, durch Bestrahlen
10 mit Elektronenstrahlen oder auch durch Temperaturerhöhung und Lichteinwirkung erfolgen. Um die Temperatur der geschäumten polymerisierbaren wäßrigen Mischung zu erhöhen, kann man alle in der Technik üblichen Verfahren anwenden, beispielsweise den Schaum mit heizbaren Platten in Kontakt bringen, Einwirkung von Infra-
15 rotbestrahlung auf den polymerisierbaren Schaum oder Beheizen mit Hilfe von Mikrowellen. Erfindungsgemäße Schaumschichten mit einer Schichtdicke von bis zu etwa 1 Millimeter stellt man beispielsweise durch einseitiges Erwärmen oder insbesondere durch einseitiges Bestrahlen her. Falls dickere Schichten eines Schaums her-
20 gestellt werden sollen, z.B. Schäume mit Dicken von mehreren Zentimetern, ist die Erwärmung des polymerisierbaren geschäumten Materials mit Hilfe von Mikrowellen besonders vorteilhaft, weil auf diesem Wege eine relativ gleichmäßige Erwärmung erreicht werden kann. Die Polymerisation erfolgt dabei beispielsweise bei
25 Temperaturen von 20 bis 180, vorzugsweise in dem Bereich von 20 bis 100°C.

Schaumschichten von mittleren Schichtdicken, d.h. mit einer Dicke im Bereich von etwa 1 Millimeter bis etwa 2 Zentimeter, wie z.B.
30 von etwa 2 Millimeter bis etwa 1 Zentimeter, stellt man vorzugsweise in folgender Weise her: Anstatt die Polymerisation nur einflächig zu initiieren, bewirkt man eine beidflächige Initiierung, indem man eine Schicht der erfindungsgemäß geschäumten Masse einer beidflächigen Wärmebehandlung und/oder Bestrahlung mit
35 Licht aussetzt. Die Behandlung beider Flächen der Schaumschicht kann erfindungsgemäß synchron oder in beliebiger zeitlicher Reihenfolge asynchron oder zeitlich versetzt erfolgen. Man kann beispielsweise die Wärmebehandlung beider Teilflächen einer Schaumschicht gleichzeitig oder zeitlich versetzt einmalig oder
40 mehrmals pro Teilfläche durchführen. Ebenso kann man bei der Bestrahlung mit Licht verfahren. Es besteht aber auch die Möglichkeit, jede Teilfläche sowohl mit Wärme als auch mit Licht zu behandeln, wobei Wärme und Licht gleichzeitig oder in beliebiger Abfolge, einmalig oder mehrfach auf die gleiche Teilfläche der
45 Schaumschicht einwirken können. Am zweckmäßigsten ist jedoch ge-

wöhnlich die einmalige Anwendung von Wärme und/oder Licht je Teilfläche der Schaumschicht.

Da die Wärmebehandlung zweckmäßigerweise durch Kontaktheizung erfolgt und das dafür verwendete Trägermaterial gewöhnlich lichtundurchlässig ist, wird die beidseitige Polymerisationsinitiation am zweckmäßigsten durch Kontaktheizen einer Teilfläche und, beispielsweise simultanes, Bestrahlen der gegenüberliegenden Teilfläche durchgeführt. Diese Verfahrensvariante sowie das beidseitige Kontaktheizen eignen sich insbesondere zur Herstellung von Verbundmaterialien.

Die Wärmebehandlung erfolgt bei der beidflächigen Polymerisationsinitiation gewöhnlich in einem Bereich von etwa 50 bis etwa 200°C, vorzugsweise bei etwa 80 bis etwa 160°C. Typische Kontaktzeiten liegen dabei bei etwa 0,5 bis etwa 25 Minuten je Teilfläche der Schaumschicht, vorzugsweise bei etwa 2 bis etwa 15 Minuten. Zur Bestrahlung verwendet man vorzugsweise Licht aus dem UV/VIS-Bereich, d.h. Licht aus dem ultravioletten oder sichtbaren Bereich des Spektrums, wie z.B. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von etwa größer 200 nm bis etwa 750 nm, beispielsweise etwa 250 nm bis etwa 700 nm, wie etwa UV-A-Strahlung der Wellenlänge 315 bis 400 nm. Die Dauer der Bestrahlung kann ebenfalls im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 25 Minuten, vorzugsweise bei etwa 0,5 bis 10 Minuten, je Teilfläche der Schaumschicht liegen.

Bei kombinierter Wärmebehandlung und Bestrahlung derselben oder gegenüberliegender Teilflächen der Schaumschicht kann die jeweilige Dauer von Wärmebehandlung und Bestrahlung gleich oder verschieden sein. In Abhängigkeit von Zusammensetzung und Dicke der Schaumschicht, Art und Menge der verwendeten Polymerisationsinitiatoren, Intensität und Wellenlänge des Lichts sowie Temperatur der Kontaktheizvorrichtung und anderer Kriterien kann es aber von Vorteil sein, Wärmebehandlung und Bestrahlung über unterschiedlich lange Zeitintervalle durchzuführen. Die gewählten Zeitintervalle können z.B. zeitlich aufeinander folgen. Beispielsweise kann auf eine z.B. 3-minütige Erwärmung der ersten Teilfläche eine z.B. 2-minütige Bestrahlung der gegenüberliegenden zweiten Teilfläche folgen. Daran kann sich gegebenenfalls eine z.B. 2-minütige Wärmebehandlung der ersten und/oder der zweiten Teilfläche anschließen. Diesen Behandlungsrhythmus kann man gegebenenfalls unter Beibehaltung oder Veränderung der gewählten Zeitintervalle einmal oder mehrfach wiederholen. Die gewählten Zeitintervalle können sich aber auch überlappen. Beispielsweise kann man dabei die Bestrahlung nur über einen Teil des Wärmebehandlungsintervalls aufrechterhalten. So kann man beispielsweise die erste Teilfläche der Schaumschicht z.B. 2 Minuten erhitzen und an-

schließend z.B. weitere 4 Minuten erhitzen und synchron dazu die gegenüberliegende Fläche 4 Minuten bestrahlen. Ebenso ist es vorstellbar, die beiden Teilflächen zunächst z.B. 3 Minuten synchron zu erhitzen bzw. zu bestrahlen und anschließend die Wärmebehandlung der einen Teilfläche z.B. 2 Minuten fortzusetzen, nachdem man die Bestrahlung der anderen Teilfläche beendet hat. Auch diese Behandlungsrhythmen kann man gegebenenfalls unter Beibehaltung oder Veränderung der gewählten Zeitintervalle einmal oder mehrfach wiederholen.

10

Bei Initiierung der Polymerisation durch Lichteinwirkung auf das geschäumte polymerisierbare Material kann man alle konventionellen Belichtersysteme anwenden, sofern ihr Emissionsspektrum an den eingesetzten Photoinitiator adaptiert ist. Bei einem Start der Polymerisation durch Belichten wird vorteilhaft eine Kombination eines Photoinitiators eines thermischen Initiators oder/und aber ein Photoinitiator eingesetzt, der auch als thermischer Initiator wirken kann, z.B. Azoinitiatoren. Da sich der Schaum während der Polymerisation durch die hohe Polymerisationswärme stark erwärmt, wird auf diese Weise ein besonders schneller und effektiver Ablauf der Polymerisationsreaktion erreicht. Bei der Initiierung durch Lichteinwirkung liegt die Polymerisationstemperatur in dem Bereich von 0 bis 150, vorzugsweise 10 bis 100°C.

25 Während der Polymerisation ändert sich die Dichte des Schaums nur unwesentlich. Jedoch öffnet sich die primär geschlossenzellige Struktur dergestalt, daß die Membranen zwischen benachbarten Schaumblasen aufreißen und sich somit Fenster (Durchgänge) zwischen den einzelnen Poren ausbilden. Durch diesen Vorgang wird als Endprodukt der Polymerisation ein weitgehend, bevorzugt jedoch vollständig offenzelliger Schaum erhalten. Die Polymerisationsreaktion sowie dieser Öffnungsmechanismus wird durch die Starttemperatur, die Initiierungstechnik oder die Wärmeabfuhr beeinflusst. Die Polymerisationstemperatur wird vorzugsweise dahingehend kontrolliert, daß ein Sieden der polymerisierbaren wäßrigen Mischung vermieden wird. Mit fortschreitender Polymerisation tritt eine Verfestigung des Schaums infolge zunehmender Gelbildung ein.

40 Nach der Polymerisation haben die vorliegenden Schäume einen Wassergehalt zwischen 5% und 80 %. Im Prinzip können durch den Einsatz von Alkanolaminen Schäume erhalten werden, die auch im getrockneten Zustand flexibel sind. Da die Schäume jedoch hygroscopisch sind und aus der Luft ohnehin Feuchtigkeit aufnehmen, ist es sinnvoll, eine Restfeuchte im Bereich von 0,1 - 20, bevorzugt 1 - 15 Gew.-% im Schaum zu belassen. Ferner kann es je nach Zusammensetzung des Schaums und dem beabsichtigten Einsatzgebiet

auch sinnvoll sein, einen davon abweichenden Feuchtegehalt im Schaum einzustellen.

Der Schaum kann mit Hilfe konventioneller Techniken getrocknet werden, beispielsweise durch Erhitzen mit einem heißen Gasstrom, durch Anlegen von Vakuum, durch Infrarotbestrahlung oder durch Erhitzen mit Mikrowellenstrahlung. Die Mikrowellenstrahlung erweist sich auch hier wiederum beim Trocknen von großvolumigen Formkörpern als vorteilhaft. Bei der Trocknung sollte die Temperatur kleiner 180°C, bevorzugt kleiner 120°C liegen. Es kann vorteilhaft sein mit einem Gasstrom zu trocknen, der einen definierten Feuchtegehalt aufweist (bis hin zum Einsatz von Wasserdampf), so daß auf diesem Weg der Schaum nur bis zu einem definierten Feuchtegehalt getrocknet wird.

Gegenüber den bisher bekannten schaumförmigen Superabsorbern ist ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Schäume darin zu sehen, daß sie eine verbesserte Fähigkeit aufweisen, wässrige Flüssigkeiten über den gesamten Absorptionskern eines Hygienartikels zu verteilen. Verfahrenstechnisch bietet die erfindungsgemäße Herstellung der Schäume den Vorteil, daß die Temperaturkontrolle als kritischer Verfahrensparameter bei der Schaumherstellung wesentlich vereinfacht wird und somit die Prozeßsicherheit und die Reproduzierbarkeit erhöht wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man einen überwiegend offenzelligen Superabsorberschaum, der vorzugsweise zu mindestens 80 % offenzellig ist. Die so herstellbaren wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisate haben eine freie Aufnahmegeschwindigkeit (FAG) für eine 0,9 gew.-%ige wäßrige Kochsalzlösung von 4,0 bis 100 g/g sec. Sie verfügen über eine Vertikal Wicking Time (VWT = Zeit für die Ausbreitung einer 0,9 gew.-%igen wäßrigen Kochsalzlösung in einem Schaumstoff in vertikaler Richtung) für eine Höhe von 4 cm von 0,2 bis 120 Sekunden.

Wie oben bereits angegeben wurde, kann eine inhomogene Vernetzungsdichte bei den erfindungsgemäßen Superabsorberschäumen bereits während der Herstellung erzeugt werden. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn man als Monomere der oben beschriebenen Komponenten

(a) Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder deren Mischungen und

(c) eine Mischung aus mindestens einem wasserlöslichen und mindestens einem wasserunlöslichen Vernetzer einsetzt.

Dennoch kann es wünschenswert sein, den Vernetzungsgrad des Schaumes nachträglich zu verändern. Um dieses Ziel zu erreichen, kann man beispielsweise während der Polymerisation durch den Zusatz geeigneter Monomere in das Gel latente Vernetzungsstellen einbauen, die unter den Bedingungen der Schaumherstellung nicht zu Vernetzungsreaktionen führen, jedoch unter speziellen Bedingungen, die nachträglich angewandt werden können, z.B. durch stark erhöhte Temperatur, in der Lage sind, weitere Vernetzungspunkte in der Gelstruktur zu bilden. Als Beispiele für solche Monomere kann der Einbau von Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen dienen, die bei höherer Temperatur, d.h. bei Temperaturen oberhalb von 150°C in der Lage sind, mit den Carboxylgruppen in der Schaumstruktur zu reagieren. Geeignete Verbindungen, die latente Vernetzungsstellen aufweisen, sind beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Monoacrylsäureester des Glycerins, Monoacrylate oder Monomethacrylate von Polyethylenglykolen mit mindestens 2 Ethylenglykoleinheiten, Monoacrylate oder Monomethacrylate von Polypropylenglykolen mit mindestens 2 Propylenglykoleinheiten und Monomethacrylate von mehrwertigen Alkoholen, z.B. Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Glycerinmonomethacrylat.

Als weitere Möglichkeit einer homogenen Nachvernetzung bietet sich der nachträgliche Zusatz von Vernetzungsreagenzien an, d.h. Verbindungen, die mindestens zwei reaktive Gruppen aufweisen, die unter geeigneten Bedingungen in der Lage sind, z.B. beim Erhitzen auf Temperaturen von mindestens 70°C, mit den Säuregruppen des schaumförmigen Hydrogel zu reagieren. In diesem Falle ist es auch möglich, gesteuert über die Eindringtiefe des Vernetzers, eine Modifikation der inhomogenen Vernetzungsdichte zu erreichen. Geeignete Vernetzer bilden mit den Carboxylgruppen der Polymermatrix kovalente oder ionische Bindungen. Geeignete Vernetzungsmittel sind Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen der gleichen oder unterschiedlicher Art aufweisen, z.B. Hydroxy-, Amino-, quaternäre Ammonium-, Isocyanato-, Epoxi-, Aziridino-, Ester- oder Amidgruppen. Bevorzugte Nachvernetzungsmittel sind neben Polyalkohole wie Glycerin, Butylenglykol, Propylenglykol auch Bisepoxide oder funktionalisierte Silane. Mit solchen Vernetzern kann die Reaktion z.B. in den Temperaturbereich von 10 - 170, vorzugsweise bei 20 - 160°C erfolgen. Das Auftragen der Vernetzungsmittel auf das geschäumte Material kann beispielsweise durch Sprühen, Tauchen oder durch Gasphasenabscheidung erfolgen.

- Erfindungsgemäß kann man Schaum mit einem geringeren Neutralisationsgrad, typischerweise zwischen 0 und 60 %, bevorzugt 15 bis 40 %, als endgültig beabsichtigt herstellen und mindestens ein Alkanolamin nachträglich zur Neutralisation der Säuregruppen der
- 5 superabsorbierenden Polymeren aufbringen z.B. durch Aufsprühen der Alkanolamine, deren Lösungen in Lösemitteln oder Lösemittelgemischen. Als Lösemittel für Alkanolamine können z.B. Verwendung finden: Wasser, Methanol, Ethanol, iso-Propanol und Aceton. Bevorzugt ist Wasser. Die Nachneutralisation erfolgt zweck-
- 10 mäßigerweise nach der Polymerisation und vor der Trocknung. Es ist aber auch möglich, mindestens ein Alkanolamin zu einem späteren Zeitpunkt im Prozeßablauf auf das schaumförmige Hydrogel aufzubringen.
- 15 Für die Anwendung von sekundären bzw. primären Alkanolaminen ist diese Vorgehensweise zwingend. Tertiäre Alkanolamine können - wie oben bereits beschrieben - zur Neutralisation der Monomeren (a) eingesetzt und außerdem - ebenso wie primäre, sekundäre und quaternäre Alkanolamine - zur Neutralisation der Säuregruppen des
- 20 schaumförmigen Hydrogels nach dem Polymerisieren verwendet werden. In manchen Fällen hat sich eine Arbeitsweise als vorteilhaft herausgestellt, bei der man die Säuregruppen enthaltenden Monomeren (a) zunächst partiell mit einem tertiären Alkanolamin neutralisiert (z.B. zu 20 bis 50 Mol-%), dann polymerisiert und
- 25 im Anschluß daran die restlichen freien Säuregruppen des schaumförmigen Hydrogels mit einem Alkanolamin, vorzugsweise einem primären Alkanolamin wie Ethanolamin, neutralisiert, wobei der Gesamtneutralisationsgrad der Säuregruppen im Hydrogel 55 bis 95, vorzugsweise 65 bis 85 Mol-% beträgt.
- 30 Die verwendeten Alkanolamine können primär, sekundär, tertiär oder quaternär sein und einwertige, mehrwertige oder polyfunktionelle Basen darstellen. Die Alkanolamine können zusätzlich zu ihren Amino- und Hydroxylgruppen weitere funktionelle Gruppen wie
- 35 z.B. Ester-, Urethan-, Ether-, Thioether- und Harnstoffgruppen tragen. Eingesetzt werden können z.B. niedermolekulare Verbindungen wie Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Ethanolamin, N-Hydroxyethylmorpholin, Dimethylamino-diglycol, N,N,N',N'-Tetra-(hydroxyethyl)-ethylendiamin,
- 40 N,N,N',N'-Tetra-(hydroxypropyl)-ethylendiamin, Dimethylaminotriglycol, Diethylaminoethanol, 3-Dimethylamino-1,2-propandiol, Triisopropanolamin, Diisopropylaminoethanol, Cholinhydroxid, Cholin-carbonat, 2-tert.-Butylaminoethanol, Tris(oxy-methyl)aminomethan, 3-Amino-1-propanol, Isopropanolamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol,
- 45 2-Amino-2-methyl-1-propanol oder aber Oligomere oder Polymere wie z.B. mit Ethylenoxid, Propylenoxid, Glycidol oder anderen Epoxiden umgesetzte Aminogruppen-tragende Polymerisate oder Konden-

sate wie z.B. Polyethylenimine oder Polyvinylamine, Umsetzungsprodukte aus mindestens bifunktionellen, niedermolekularen Alkanolaminen mit mindestens bifunktionellen Reagenzien, die in der Lage sind, entweder mit der Hydroxyl- oder der Aminogruppe
5 der Alkanolamine zu reagieren, wie z.B. Carbonsäuren, Estern, Epoxiden, Isocyanaten.

Vorzugsweise kommen Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylaminodiglycol, Dimethylethanolamin, Ethanolamin und/oder
10 N,N,N',N'-Tetra-(hydroxyethyl)-ethylendiamin in Betracht.

Die erhaltenen Alkanolamin-haltigen Schäume sind klebrig. Die Klebrigkeit kann durch Puderung mit feinteiligen Pulvern vollständig beseitigt werden. Im Prinzip sind alle organischen oder
15 anorganische Materialien in feiner Pulverform geeignet, sofern sie hydrophil sind, wie z.B. feinteiliges Siliziumoxid (Aerosil®), Silikate, Talkum, Guarkernmehl, Tarakernmehl, Johannisbrotkernmehl, alle Arten von Stärken, vernetzte oder nicht vernetzte Polyacrylsäuren oder deren Salze, Polyvinylalkohole,
20 Copolymere der Maleinsäure, Titandioxid, Zeolithe, Cellulose, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose. Bevorzugt sind nicht wasserlösliche Materialien, insbesondere Talkum und Aerosil®. Die Puderung erfolgt zweckmäßigerweise nach der Polymerisation. Die Aufwandmengen liegen z.B. zwischen 0,01 und
25 10 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 %, bezogen auf das Gewicht des Schaums.

Die erfindungsgemäßen Superabsorberschäume haben beispielsweise eine Dichte von 10^{-3} bis 0,9, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 g/cm³.

30

Bestimmung der Monomerschaumdichte:

Genau 100ml des Monomerschaums werden in einen Meßzylinder eingefüllt und das Gewicht dieses Schaumvolumens bestimmt. Durch Division des ermittelten Gewichts in g durch 100 wird die Dichte in
35 g/cm³ erhalten.

Bestimmung der Polymerschaumdichte:

40 Die Dichte von Superabsorberschäumen wird gravimetrisch bestimmt. Aus einer gleichmäßigen Schaumschicht mit einer definierten Dicke zwischen 3 und 5 mm schneidet man beispielsweise mit einem scharfen Messer Quadrate mit einer Seitenlänge von 5 cm aus. Diese Proben werden gewogen und das erhaltene Gewicht durch das aus den
45 Maßen errechnete Volumen dividiert.

Bestimmung der Aufnahmekapazität:

Die Aufnahmekapazität des schaumförmigen Superabsorbers an Wasser pro Gramm Superabsorber wird an Schaumstücken bestimmt, die eine Dicke von 3 mm haben und jeweils 1 g wiegen. Die Prüfung der Aufnahmekapazität erfolgt hierbei nach dem sogenannten Teebeuteltest. Als Flüssigkeit dient dabei eine 0,9 %ige Kochsalzlösung. 1 g des schaumförmigen Materials wird in einen Teebeutel gefüllt, der dann verschlossen wird. Dabei ist darauf zu achten, daß der Teebeutel genügend Raum zum vollständigen Ausquellen bietet. Der Teebeutel wird danach eine bestimmte Zeit, z.B. 30 min, lang in die Flüssigkeit eingetaucht und nach einer Abtropfdauer von z.B. 10 Minuten zurückgewogen. Für die Bestimmung des Blindwertes wird ein Teebeutel ohne schaumförmigen Superabsorber in die Lösung eingetaucht und das Gewicht des Teebeutels unter den oben geschilderten Bedingungen bestimmt. Die Aufnahmekapazität ergibt sich dann aus folgender Gleichung (1):

$$\text{Aufnahmekapazität} = \frac{G_{TS} - G_T}{G_S} \quad (1), \text{ wobei}$$

G_{TS} Gewicht des Teebeutels mit Superabsorberschaum
 G_T Gewicht des Teebeutels im Blindversuch
 G_S Gewicht des eingewogenen Superabsorberschaums

Bestimmung der Aufnahmegeschwindigkeit:

Die freie Aufnahmegeschwindigkeit (im folgenden mit FAG bezeichnet) wird dadurch ermittelt, daß man aus gleichmäßig 3 mm dicken Schaumschichten rechteckige Proben mit einem Gewicht von 1 g mit Hilfe eines scharfen Messers ausschneidet. Diese Proben werden in einer Petrischale mit 20 g 0,9 %iger Kochsalzlösung übergossen. Mit Hilfe einer Stoppuhr wird die Zeit ermittelt, die die Schaumprobe benötigt, um die 0,9%ige Kochsalzlösung vollständig aufzunehmen. Die Aufnahmegeschwindigkeit (FAG) in g/g·sec errechnet sich aus folgender Gleichung (2):

$$FAG = 20 \text{ g} / [1 \text{ g} \cdot \text{gemessene Zeit in sec}] \quad (2)$$

40 Tropfenaufnahmegeschwindigkeit (im folgenden mit TAG bezeichnet):

Zur Bestimmung der TAG wird auf die Oberfläche der Schaumschicht ein Tropfen einer 0,9 %igen Kochsalzlösung aufgesetzt und die Zeit gestoppt, bis der Tropfen vollständig in die Schaumschicht aufgenommen wurde. Der gleiche Vorgang wird für die 2. Seite der

Schaumschicht wiederholt und die beiden Werte mit oben bzw. unten gekennzeichnet.

Vertical Wicking Time (im folgenden mit VWT bezeichnet):

5

In eine Petrischale (10 cm Durchmesser, 1 cm hoch) wird 0.9%ige Kochsalzlösung bis zu einer Höhe von 0,5 cm eingefüllt. Anschließend wird ein Glasrohr (Durchmesser 1 cm, 15 cm hoch) knapp über dem Boden der Schale platziert. Ein 6 cm langer Schaumstreifen mit quadratischer Grundfläche (5 x 5 mm) wird bei 2,4 und 6 cm mit einer Markierung versehen und innerhalb des Glasrohres in die Flüssigkeit gestellt. Gleichzeitig wird die Zeitmessung gestartet. Die Zeit in Sekunden, die zum Erreichen der jeweiligen Markierung nötig ist, wird bestimmt.

15

Die oben beschriebenen wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisate können für sämtliche Zwecke verwendet werden, für die die in der Literatur beschriebenen schaumförmigen Superabsorber eingesetzt werden. Sie werden z.B. in Sanitärartikeln, die zur Adsorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden und in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden verwendet. Sie eignen sich beispielsweise als wasserabsorbierender Bestandteil in Windeln, Damenbinden und Inkontinenzartikeln. Sie können in Form von Verbundmaterialien eingesetzt werden. Schaumförmige Superabsorber können außerdem als Dichtungsmaterial, als Bodenverbesserungsmittel, als Bodenersatzstoff und als Verpackungsmaterial verwendet werden. Spezielle Ausgestaltungen von Gegenständen, die schaumförmige Superabsorber enthalten, werden beispielsweise ausführlich in der WO-A-94/22502 beschrieben.

30

Die oben beschriebenen Schäume können aufgrund ihrer Eigenschaften verschiedene Funktionen in Hygieneartikeln bei der Speicherung von Körperflüssigkeiten erfüllen:

35

- Akquisition
- Distribution und/oder
- Speicherung

Die einzelnen Funktionen können entweder vollständig übernommen oder durch weitere Bestandteile unterstützt werden, so kann z: B. die Speicherung durch den Zusatz von Superabsorbergranulat erhöht werden oder die Akquisition und Distribution durch weitere Bestandteile wie high loft-Nonwovens, Polypropylen-Vliese, Polyester-Vliese oder chemisch modifizierte Zellstoffe optimiert werden.

45

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

Beispiel 1

5

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt.

- | | |
|-------------|---|
| 348,55 g | Acrylsäure (4,84 mol) |
| 10 135,51 g | einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0,54 mol) |
| 28,00 g | Polyethylenglykoldiacrylat von Polyethylenglykol der Molmasse 400 |
| 15 21,33 g | einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsprodukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen, gesättigten C ₁₆ C ₁₈ Fettalkohols |
| 65,70 g | Wasser |

- 20 Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 400,90 g (2,69 mol) Triethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C anstieg. Die erhaltene Lösung wurde in einen Druckbehälter überführt und dort für 25 min bei einem Druck von 12 bar mit Kohlendioxid gesättigt. Unter Druck wurden 26,67 g einer 3 %igen, 25 wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben und mit einem starken Kohlendioxidstrom homogen untergemischt. Anschließend wurde für weitere 5 min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesättigte Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 12 bar durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1 mm ausgepreßt, wobei sich ein feinzelliger, gut 30 fließfähiger Schaum bildete.

- Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN-A3 große Glasplatte mit 3 mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten 35 Glasplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden Seiten mit zwei UV/VIS-Strahler (UV 1000 der Firma Höhnle) für 4 Minuten bestrahlt.

- 40 Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet. Zur Bestimmung der Eigenschaften wurde ein Teil des Schaums anschließend durch Besprühen mit Wasser auf eine Feuchte von 10 % eingestellt.

- 45 Feststoffgehalt der Reaktionsmischung: 81,04 %
Neutralisationsgrad: 60 mol%
Monomerschaumdichte: 0,18 g/cm³

Polymerschaumdichte: 0,19 g/cm³
Schaumstruktur homogen, vollständig
offenzellig, keine Haut-
bildung

5

Beispiel 2

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetührers die folgenden Komponenten vermischt:

10

- | | |
|------------|--|
| 303,24 g | Acrylsäure (4,21 mol) |
| 117,90 g | einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0,47 mol) |
| 15 24,36 g | Polyethylenglykoldiacrylat von Polyethylenglykol der Molmasse 500 |
| 5,57 g | Additionsprodukt von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen, gesättigten C ₁₆ C ₁₈ -Fettalkohols |
| 20 0,15 g | Wasser |

Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 348,79 g (2,69 mol) Triethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C anstieg. Die erhaltene Lösung wurde in einem Druckbehälter überführt und dort für 25 min bei einem Druck von 12 bar mit Kohlendioxid gesättigt. Unter Druck wurden 13,92 g einer 3 %igen, wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben und mit einem starken Kohlendioxidstrom homogen untergemischt. Anschließend wurde für weitere 5 min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesättigte Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 12 bar durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1 mm ausgepreßt, wobei sich ein feinzelliger, fließfähiger Schaum bildet.

Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN-A3 große Glasplatte mit 3 mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten Glasplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden Seiten mit zwei UV/VIS-Strahler (UV 1000 der Firma Höhnle) für 4 Minuten bestrahlt.

Die erhaltene Schaumschicht wurde auf beiden Seiten mit ca. 0,3 g Talkum bepudert und in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet. Zur Bestimmung der Eigenschaften wurde ein Teil des Schaums anschließend durch Besprühen mit Wasser auf eine Feuchte von 10 % eingestellt.

Festgehalt der Reaktionsmischung: 88,67 %

| | |
|----------------------|---|
| Neutralisationsgrad: | 60 mol-% |
| Monomerschaumdichte: | 0,19 g/cm ³ |
| Polymerschaumdichte: | 0,17 g/cm ³ |
| 5 Schaumstruktur: | homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung |

Beispiel 3

- 10 In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt:

| | |
|------------|---|
| 278,84 g | Acrylsäure (3,87 mol) |
| 108,41 g | einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0,43 mol) |
| 15 22,40 g | Polyethylenglykoldiacrylat von Polyethylenglykol der Molmasse 500 |
| 17,07 g | einer 15 %igen, wäßrigen Lösung eines Additionsprodukts von 80 Mol Ethylendioxid an 1 mol eines linearen, gesättigten C ₁₆ C ₁₈ -Fettalkohols |
| 20 5,12 g | einer 25 %igen, wässrigen Lösung des Salzes aus Diethanolamin und Heptadecafluorooctansulfonsäure |
| 52,56 g | Wasser |
| 25 | |

- Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 320,72 g (2,15 mol) Triethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C anstieg. Die erhaltene homogene Mischung wurde in einen Druckbehälter überführt und dort für 25 min bei einem Druck von 10 bar mit Kohlendioxid gesättigt. Unter Druck wurden 21,33 g einer 3 %igen, wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben und mit einem starken Kohlendioxidstrom homogen untergemischt. Anschließend wurde für weitere 5 min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesättigte Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 12 bar durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1 mm ausgepreßt, wobei sich ein feinzelliger, gut fließfähiger Schaum bildete.

- 40 Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN-A3 große Glasplatte mit 3 mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten Glasplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden Seiten mit zwei UV/VIS-Strahler (UV 1000 der Firma Höhnle) für 4 Minuten bestrahlt.

- 45 Die erhaltene Schaumschicht wurde auf beiden Seiten mit ca. 0,3 g Talkum bepudert und in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet. Zur Bestimmung der Eigenschaften wurde ein

Teil des Schaums anschließend durch Besprühen mit Wasser auf eine Feuchte von 10 % eingestellt.

| | | |
|----|-----------------------------------|---|
| | Festgehalt der Reaktionsmischung: | 81,0 % |
| 5 | Neutralisationsgrad: | 60 mol-% |
| | Monomerschaumdichte: | 0,18 g/cm ³ |
| | Polymerschaumdichte: | 0,18 g/cm ³ |
| 10 | Schaumstruktur: | homogen, vollständig offen zellig, keine Hautbildung |

Vergleichsbeispiel 1

15 In einem verschlossenen Glas mit Schraubverschluß wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt:

| | | |
|----|----------|---|
| | 37,64 g | Acrylsäure (0,52 mol) |
| | 395,08 g | einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (1,57 mol) |
| 20 | 9,25 g | Guarkernmehl |
| | 1,85 g | Polyethylenglykoldiacrylat eines Polyethylenglykols der Molmasse 400 |
| 25 | 58,58 g | einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionspro- duktes von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines line- aren, gesättigten C ₁₆ C ₁₈ -Fettalkohols |
| | 6,85 g | Wasser |

30 Die erhaltene homogene Mischung wurde in einen geschlossenen 2 l-Kolben mit Kühlmantel eingefüllt, in den von unten her Kohlendioxid eingeleitet wurde. In den Kolben waren zwei Schneebe-
sen der Firma BOKU eingesetzt, die über ein Getriebe mit einem Rührer
RW28 W der Firma IKA verbunden waren. Der Kohlendioxidstrom wurde
35 so eingestellt, daß er mit einer Geschwindigkeit von 100 l/h
durch die Reaktionsmischung perlte. Der Rührmotor wurde zunächst
auf eine Drehzahl von 200 UpM eingestellt und für 20 min Kohlen-
dioxid durch die Mischung geleitet um gelösten Sauerstoff zu ent-
fernen. Während dieser Zeit wurde die Innentemperatur mit Hilfe
40 des Kühlmantels und eines Thermostaten auf 16°C eingestellt. An-
schließend wurden 4,63 g Pentan und 20,97 g einer 3 %igen Lösung
von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in Wasser zugege-
ben und die Rührdrehzahl auf 735 UpM eingestellt. Die Mischung
wurde bei dieser Drehzahl für 3,5 min aufgeschlagen. Nach Ende
45 der Aufschlagsperiode wurde ein feinzelliger, gut fließfähiger
Schlagschaum erhalten.

Der Monomerschaum wurde auf eine DIN-A3 große Glasplatte mit 3 mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten Glasplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden Seiten mit zwei UV/VIS-Strahler (UV 1000 der Firma Höhnle) für 4 Minuten be-

5 strahlt.

Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet und anschließend durch Besprühen mit Wasser auf einen Feuchtgehalt von 25 % eingestellt.

10

Feststoffgehalt der Reaktionsmischung: 38,4 %

Neutralisationsgrad: 75 mol-%

Monomerschaumdichte: 0,31 g/cm³

15 Polymerschaumdichte: 0,32 g/cm³

Schaumstruktur: homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung

20 Griff: feucht, kaum klebrig

Vergleichsbeispiel 2

In einem verschlossenen Glas mit Schraubverschluß wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt:

25

127,93 g Acrylsäure (1,67 mol)

93,43 g einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0,42 mol)

30 12,60 g Guarkernmehl

6,29 g Polyethylenglykoldiacrylat eines Polyethylenglykols der Molmasse 400

58,78 g einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsprodukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen, gesättigten C₁₆C₁₈-Fettalkohols

35

63,02 g Wasser

Die erhaltene homogene Mischung wurde in einen geschlossenen 2 l-

40 Kolben mit Kühlmantel und Tropftrichter eingefüllt, in den von unten Kohlendioxid eingeleitet wurde. In den Kolben waren zwei Schneebesen der Firma BOKU eingesetzt, die über ein Getriebe mit einem Rührer RW28W der Firma IKA verbunden waren. Der Kohlendioxidstrom wurde so eingestellt, daß er mit einer Geschwindigkeit

45 von 100 l/h durch die Reaktionsmischung perlte. Der Rührmotor wurde zunächst auf eine Drehzahl von 200 UpM eingestellt und für 20 min Kohlendioxid durch die Mischung geleitet um gelösten Sau-

erstoff zu entfernen. Während dieser Zeit wurden 152,42 g Triethanolamin (1,04 mol) unter Kühlen so zugetropft, daß eine Endtemperatur von 16°C erreicht wurde.

- 5 Anschließend wurden 4,63 g Pentan und 20,99 g einer 3 %igen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in Wasser zugegeben und die Rührerdrehzahl auf 735 UpM erhöht. Die Mischung wurde bei dieser Drehzahl für 3,5 min aufgeschlagen. Nach Ende der Aufschlagsperiode wurde ein feinzelliger, gut fließfähiger
10 Schlagschaum erhalten.

Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN-A3 große Glasplatte mit 3 mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten Glasplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden
15 Seiten mit zwei UV/VIS-Strahler (UV 1000 der Firma Höhnle) für 4 Minuten bestrahlt.

- Die erhaltene Schaumschicht wurde auf beiden Seiten mit ca. 0,3 g Talkum bepudert und in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet. Zur Bestimmung der Eigenschaften wurde ein
20 Teil des Schaums anschließend durch Besprühen mit Wasser auf eine Feuchte von 10 % eingestellt.

| | | |
|----|----------------------------------|--|
| | Festgehalt der Reaktionsmischung | 63,6 % |
| 25 | Neutralisationsgrad: | 70 mol% |
| | Monomerschaumdichte: | 0,26 g/cm ³ |
| | Polymerschaumdichte: | 0,26 g/cm ³ |
| 30 | Schaumstruktur | homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung |

Vergleichsbeispiel 3 (entsprechend Beispiel 1 der JP-A-08073507)

- 35 In einem geschlossenen Kolben mit Rührer und Stickstoffeinleitung von unten wurde aus den folgenden Komponenten eine Mischung hergestellt:

| | | |
|----|----------|---|
| 40 | 180,00 g | Acrylsäure (2,50 mol) |
| | 186,50 g | Triethanolamin (1,25 mol) |
| | 86,18 g | Wasser |
| | 4,60 g | Hydroxyethylcellulose |
| 45 | 4,00 g | Trimethylolpropantriacyrlat |
| | 3,33 g | einer 15 %igen, wässrigen Natriumperoxodisulfatlösung |

2,50 g einer 0,5 %igen Lösung von Ascorbinsäure in Wasser

Die erhaltene Mischung wurde zwischen zwei Teflonplatten gefüllt, die durch eine Gummidichtung auf 1 mm Abstand gehalten wurden und
5 in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C auspolymerisiert.

Die erhaltene Gelschicht mit einer Schichtdicke von 0,9 mm hatte einen Festgehalt von 90% und war stark klebrig.

10 Vergleichsbeispiel 4 (entsprechend Beispiel 9 der WO-A-95/02002)

| | |
|-------------|--|
| 641,56 g | einer 40,0 %igen Kaliumacrylatlösung in Wasser (2,33 mol) |
| 15 235,00 g | Wasser |
| 72,06 g | Acrylsäure (1,00 mol) |
| 0,99 g | Triallylamin |
| 3,29 g | Polyvinylalkohol |
| 20 0,82 g | 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid |

Aus den vorstehenden Komponenten wurde eine Reaktionsmischung in einem Becherglas hergestellt und durch Zugabe von Trockeneis mit CO₂ gesättigt. Die erreichte Endtemperatur betrug 4°C. Die
25 Mischung wurde in eine gekühlt Porzellanschale in einer Schichtdicke von 1 cm gefüllt und zur Polymerisation von oben mit einem UV-Strahler (UV 1000 der Firma Hönle) bestrahlt.

Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 85°C vollständig getrocknet und anschließend durch Besprühen
30 mit Wasser auf einen Feuchtegehalt von 25 % eingestellt.

| | |
|---------------------------------------|--|
| Feststoffgehalt der Reaktionsmischung | 35,00 % |
| Neutralisationsgrad: | 70,00 mol% |
| 35 Monomerschaumdichte: | nicht bestimmbar |
| Polymerschaumdichte: | 0,60 g/cm ³ |
| Schaumstruktur | homogen, vollständig geschlossen zellig, beidseitig starke Hautbildung |
| 40 | |

Vergleichsbeispiel 5 (entsprechend Beispiel 9 der WO-A-95/02002)

Der Schaum aus Vergleichsbeispiel 4 wurde zerkleinert, im Vakuum-
45 trockenschrank bei 85°C getrocknet, gemahlen und die Fraktion mit einer Partikelgröße zwischen 90 und 850 µm abgetrennt.

Diese Pulver wurden mit einer Mischung von 0,5% 1,3-Dioxolan-2-on, 2,0% Wasser und 2,0% Ethanol, jeweils bezogen auf das Pulver, besprüht und 30 min auf 200°C erhitzt. Die Eigenschaften dieses SAP sind in den Tabellen angegeben.

5

Vergleichsbeispiel 6 (entsprechend Beispiel 2 der US-A-5,750,585)

| | | |
|----|--------|---|
| | 6,00 g | Wasser |
| 10 | 1,98 g | Acrylsäure (1,00 mol) |
| | 0,02 g | N,N'-Methylenbisacrylamid |
| | 0,50 g | einer 10 %igen, wässrigen Lösung von N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin |

- 15 Aus den angegebenen Bestandteilen wurde eine Lösung hergestellt und in ein Reagenzglas mit 30 mm Durchmesser gefüllt, anschließend wurden 0,5 ml einer 10%igen, wässrigen Lösung von Ammoniumpersulfat zugegeben und durch Schütteln untergemischt. Die Lösung wurde durch Eintauchen in ein Wasserbad auf 60°C erwärmt und an-
- 20 schließend aus dem Wasserbad genommen. Dann wurden 1ml einer 70%igen Suspension von NaHCO₃ in Wasser tropfenweise zugegeben, wobei das Reagenzglas geschüttelt wurde. Der erhaltene Schaum wurde aus dem Reagenzglas entnommen, vollständig getrocknet und anschließend durch Besprühen mit Wasser auf einen Feuchtegehalt
- 25 von 25% eingestellt.

Weitere anwendungstechnische Eigenschaften der in den voranstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen beschriebenen Polymeren sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. Sie

30 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Produkte signifikant verbesserte Aufnahmeverhalten und Verteilungswirkung aufweisen.

Tabelle 1: Aufnahmekapazitäten

35

| | Beispiel | Aufnahmekapazität [g/g] | Feuchtgehalt [%] | Aufnahmekapazität bei 100 % Fest- gehalt [g/g] |
|----|---------------------------|----------------------------|---------------------|---|
| | 1 | 58,3 | 10 | 64,8 |
| 40 | 2 | 57,9 | 10 | 64,3 |
| | 3 | 53,8 | 25 | 71,1 |
| | Vergleichs- beispiel 1 | 36,2 | 25 | 48,3 |
| 45 | Vergleichs- beispiel 2 | 55,9 | 10 | 62,1 |

| | Beispiel | Aufnahmekapazität [g/g] | Feuchtgehalt [%] | Aufnahmekapazität bei 100 % Fest- gehalt [g/g] |
|----|---------------------------|---|---------------------|---|
| 5 | Vergleichs- beispiel 3 | 14,3 ^{a)} / 24,3 ^{b)} | 10 | 18,8 ^{a)} / 27,0 ^{b)} |
| | Vergleichs- beispiel 4 | 7,5 | 25 | 10,0 |
| | Vergleichs- beispiel 5 | 45,3 | <1 | 60,4 |
| 10 | Vergleichs- beispiel 6 | 25,6 | 25 | 34,1 |

- a) Die Aufnahmewerte wurden nach einer Quellzeit von 60 min er-
mittelt
- 15 b) Die Aufnahmewerte wurden nach einer Quellzeit von 18 h ermit-
telt

20 Tabelle 2: Aufnahmeverhalten anhand Aufnahmegeschwindigkeiten

| | Beispiel | FAG [g/g sec] | TAG unten/oben [sec] |
|----|----------------------|------------------|-------------------------|
| | 1 | 10,00 | <1/<1 |
| 25 | 2 | 6,67 | <1/<1 |
| | 3 | 4,00 | <1/<1 |
| | Vergleichsbeispiel 1 | 0,79 | 9/11 |
| | Vergleichsbeispiel 2 | 3,25 | 2/2 |
| 30 | Vergleichsbeispiel 3 | <0,02 | >100/>100 |
| | Vergleichsbeispiel 4 | <0,02 | >100/>100 |
| | Vergleichsbeispiel 5 | 0,52 | a) |
| | Vergleichsbeispiel 6 | <0,05 | 14/35 |

- 35 a) kann an einem Pulver nicht ermittelt werden

Tabelle 3: Verteilungswirkung anhand von Wickingverhalten

| | | Vertical Wicking | | |
|----|----------|------------------|---------------|---------------|
| | Beispiel | 2 cm [sec] | 4 cm [sec] | 6 cm [sec] |
| 40 | 1 | 8 | 23 | 48 |
| | 2 | 7 | 24 | 46 |
| 45 | 3 | 10 | 32 | 68 |

| | Beispiel | 2 cm [sec] | 4 cm [sec] | 6 cm [sec] |
|----|---------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | Vergleichs- beispiel 1 | 128 | 600 | >600 |
| 5 | Vergleichs- beispiel 2 | 12 | 77 | 162 |
| | Vergleichs- beispiel 3 | >600 | >600 | >600 |
| 10 | Vergleichs- beispiel 4 | 215 | >600 | >600 |
| | Vergleichs- beispiel 5 | a) | a) | a) |
| | Vergleichs- beispiel 6 | 228 | >600 | >600 |

15

a) kann an einem Pulver nicht ermittelt werden

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate,
5 die erhältlich sind durch
- (I) Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die
- 10 (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte
Monomere, die gegebenenfalls neutralisiert sind,
(b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte
Monomere,
(c) Vernetzer,
(d) Initiatoren,
15 (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids,
(f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und
(g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Poly-
merisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbild-
ner
- 20 enthält, wobei man zum Schäumen ein gegenüber Radikalen iner-
tes Gas unter einem Druck von 2 bis 400 bar in der polymeri-
sierbaren wäßrigen Mischung löst und sie anschließend auf At-
mosphärendruck entspannt und
- 25 (II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung
eines schaumförmigen Hydrogels und gegebenenfalls Ein-
stellen des Wassergehalts des schaumförmigen Polymerisats
auf 1 bis 60 Gew.-%.
- 30 2. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich
sind durch Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Mono-
meren (a) mit tertiären Alkanolaminen und/oder durch Neutra-
35 lisation der freien Säuregruppen des schaumförmigen Hydrogels
nach dem Polymerisieren mit mindestens einem Alkanolamin, wo-
bei der Neutralisationsgrad jeweils mindestens 20 Mol-% be-
trägt.
- 40 3. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate
nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Neu-
tralisationsgrad mindestens 40 Mol-% beträgt.
- 45 4. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate
nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
sie eine freie Aufnahmegeschwindigkeit (FAG) für eine

0,9 gew.-%ige wäßrige Kochsalzlösung von 4,0 bis 100 g/g sec. haben.

5. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Vertikal Wicking Time (VWT = Zeit für die Ausbreitung einer 0,9 gew.-%igen wäßrigen Kochsalzlösung in einem Schaumstoff in vertikaler Richtung) für eine Höhe von 4 cm von 0,2 bis 120 Sekunden haben.
6. Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polymerisierbare Mischung aus
- (a) Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls neutralisiert sind,
 - (b) gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
 - (c) Vernetzer,
 - (d) Initiatoren,
 - (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens einem Tensid,
 - (f) gegebenenfalls mindestens einem Lösevermittler und
 - (g) gegebenenfalls Verdickern, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsreglern, Füllstoffen und/oder Zellkeimbildnern
- in einer ersten Verfahrensstufe ein gegenüber Radikalen inertes Gas unter einem Druck von 2 bis 400 bar in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung löst, sie anschließend unter Schaumbildung auf Atmosphärendruck entspannt und den so erhaltenen Schaum in einer zweiten Verfahrensstufe unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels polymerisiert und gegebenenfalls den Wassergehalt des schaumförmigen Hydrogels auf 1 bis 60 Gew.-% einstellt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die polymerisierbare wäßrige Mischung unter einem Druck von 5 bis 40 bar mit Kohlendioxid oder Stickstoff sättigt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 20 Mol-% der Säuregruppen enthaltenden Monomeren (a) mit tertiären Alkanolaminen neutralisiert und/oder die freien Säuregruppen des schaumförmigen Hydrogels nach dem Polymerisieren zu mindestens 20 Mol-% mit mindestens einem Alkanolamin neutralisiert.

9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 40 Mol-% der Säuregruppen enthaltenden Monomeren (a) mit tertiären Alkanolaminen neutralisiert und/oder die freien Säuregruppen des schaumförmigen Hydrogels nach dem Polymerisieren zu mindestens 40 Mol-% mit mindestens einem Alkanolamin neutralisiert.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkanolamine Triethanolamin, Ethanolamin und/oder N,N,N'-N'-Tetra-(hydroxyethyl)-ethylendiamin einsetzt.
11. Verwendung der wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 in Sanitärartikeln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden, in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden, als Dichtungsmaterial, als Bodenverbesserungsmittel, als Bodenersatzstoff und als Verpackungsmaterial.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/01407

| | | |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7. C08J9/30 C08J9/12 A61L15/60 A61L15/42 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J A61L | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 97 17397 A (BASF AG ;HAEHNLE HANS JOACHIM (DE); WALTER MANFRED (DE); TROPSCH J) 15 May 1997 (1997-05-15) claims 1,6,11 example 3 page 15, line 30 - line 33 | 1,3,4,6, 11 |
| A | HARADA ET AL: "Manufacture of water-absorbing sheets with easy handling and excellent flexibility and water absorption properties and their water-absorbing products", STN CHEMICAL ABSTRAC XP002110926 & JP 08 073507 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 19 March 1996 (1996-03-19) | 1-3,6-11 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> | | |
| Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">17 May 2000</div> | | Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">25/05/2000</div> |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018 | | Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Schlicke, B</div> |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/01407

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199350 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1993-402042 XP002137842 & KR 9 303 797 B (LUCKY C), 13 May 1993 (1993-05-13) abstract</p> | 1-11 |
| A | <p>US 5 712 316 A (DAHMEN KURT ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) cited in the application claims 1,2,4,13,19 column 3, line 36 - line 44</p> | 1-11 |
| P,X | <p>WO 99 44648 A (BASF AG ;BECK MARTIN (DE); ANSTOCK THOMAS (DE); HEIDER WOLFGANG (D) 10 September 1999 (1999-09-10) claims page 18, line 15 - line 18</p> | 1-3,6, 8-11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01407

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| WO 9717397 A | 15-05-1997 | DE 19540951 A DE 59604255 D EP 0858478 A JP 11514691 T | 07-05-1997 24-02-2000 19-08-1998 14-12-1999 |
| KR 9303797 B | 13-05-1993 | NONE | |
| US 5712316 A | 27-01-1998 | DE 4418818 A AT 157674 T AU 3320799 A AU 683291 B AU 7383894 A BR 9406938 A CA 2166779 A DE 59403981 D EG 20478 A WO 9502002 A EP 0707603 A ES 2087840 T FI 960083 A GR 96300041 T HU 74317 A,B IL 110134 A JP 2849617 B JP 8509521 T | 12-01-1995 15-09-1997 26-08-1999 06-11-1997 06-02-1995 10-09-1996 19-01-1995 09-10-1997 31-05-1999 19-01-1995 24-04-1996 01-08-1996 08-01-1996 31-08-1996 30-12-1996 15-07-1998 20-01-1999 08-10-1996 |
| WO 9944648 A | 10-09-1999 | DE 19809540 A | 09-09-1999 |

PCT/EP 00/01407

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nationales Abkürzungen

PCT/EP 00/01407

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199350 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1993-402042 XP002137842 & KR 9 303 797 B (LUCKY C), 13. Mai 1993 (1993-05-13) Zusammenfassung</p> | 1-11 |
| A | <p>US 5 712 316 A (DAHMEN KURT ET AL) 27. Januar 1998 (1998-01-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,4,13,19 Spalte 3, Zeile 36 - Zeile 44</p> | 1-11 |
| P,X | <p>WO 99 44648 A (BASF AG ;BECK MARTIN (DE); ANSTOCK THOMAS (DE); HEIDER WOLFGANG (D) 10. September 1999 (1999-09-10) Ansprüche Seite 18, Zeile 15 - Zeile 18</p> | 1-3,6, 8-11 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01407

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| WO 9717397 A | 15-05-1997 | DE 19540951 A DE 59604255 D EP 0858478 A JP 11514691 T | 07-05-1997 24-02-2000 19-08-1998 14-12-1999 |
| KR 9303797 B | 13-05-1993 | KEINE | |
| US 5712316 A | 27-01-1998 | DE 4418818 A AT 157674 T AU 3320799 A AU 683291 B AU 7383894 A BR 9406938 A CA 2166779 A DE 59403981 D EG 20478 A WO 9502002 A EP 0707603 A ES 2087840 T FI 960083 A GR 96300041 T HU 74317 A, B IL 110134 A JP 2849617 B JP 8509521 T | 12-01-1995 15-09-1997 26-08-1999 06-11-1997 06-02-1995 10-09-1996 19-01-1995 09-10-1997 31-05-1999 19-01-1995 24-04-1996 01-08-1996 08-01-1996 31-08-1996 30-12-1996 15-07-1998 20-01-1999 08-10-1996 |
| WO 9944648 A | 10-09-1999 | DE 19809540 A | 09-09-1999 |